

JP Kokai Publication Sho-48-34112

Production method of ω - vinyloxyalkyl carboxylate

CLAIM

A production method of ω - vinyloxyalkyl carboxylate, wherein carboxylic acid and ω - halogen alkyl vinyl ether are condensed in the presence of strong basic anion exchange resin in ether solvent which has boiling point approximately 60 - 80 °C.

BEST AVAILABLE COPY



特 許 願 書

昭和46年9月7日

特許庁長官 井土 武 人 殿

1. 発明の名称 **α-ビニロキシアルキルカルボキシレート**
2. 発明者 **奥達 芳雄**
住(居)所 **神奈川県横浜市比叡新町4丁目3番1号**
氏 名 **奥 達 芳 雄 (独 自)**
3. 特許出願人
住 所 **東京都港区芝宮本町56番地1**
氏 名 **(438) 日本オイルセール工業株式会社**
(国 籍) **代 表 者 鶴 正 吾**
4. 代 理 人 **〒101**
住 所 **東京都千代田区内神田3017008 小山ビル605号室**
氏 名 **(6600) 弁護士 吉 岡 俊 夫**
電話 **(03) 266-9529 番**
5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通 1 枚
(3) 願書副本	1 通
(4) (委任状)	1 通



明 細 書

1. 発明の名称

α-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法

2. 特許請求の範囲

カルボン酸とα-ヘロゲノアルキルビニルエーテルとを強塩基性陰イオン交換樹脂の存在下約60~80℃の温度を有するエーテル溶液中で混合させることを特徴とするα-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、α-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法に関する。更に詳しくは、カルボン酸とα-ヘロゲノアルキルビニルエーテルとを混合させてなるα-ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法に関する。

α-ビニロキシアルキルカルボキシレート、例えばその代表的な化合物であるβ-ビニロキシエチルアクリレートは、それぞれ反応性の異なったビニル基を有する新規な化合物であり、これらのビニル基を利用してこの化合物の単独重合または

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-34112

④公開日 昭48.(1973) 5. 16

②特願昭 46-60516

②出願日 昭46(1971) 9. 7

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6640 43	16 B6
6640 43	16 B602.2
6529 43	16 B631.1
6417 43	16 C6
6417 43	16 C613
6939 41	130942

○

共重合を行うことにより新規の重合体を与える。

例えば、このアクリレートと金属ナトリウム、グリニャール試薬、有機金属化合物などを重合開始剤として用いてアニオン重合を行ない、単独重合あるいはエチルアクリレート、ブチルアクリレートなどと共重合させることにより耐油性のすぐれたアクリルゴムが得られ、得られるゴムは樹脂にビニロキシ二重合体を有するため天然ゴムと同様に疲労強度が可能である。また、このアクリレートとカチオン重合触媒、例えば三フッ化ホウ素、塩化亜鉛、三塩化アルミニウム、四塩化スズなどと共役酸となる水、エーテル、有機酸などとの錯化合物を用いて単独重合または他のビニルエーテルは、例えばビニルイソブチルエーテルなどと共重合させると、樹脂にアクリル酸エステル基を有するビニルエーテル重合体が得られ、これらの重合体も樹脂に二重合体を有する弾性体であるため天然ゴムと同様に疲労強度が可能となる重合体を与える。更に、エチルアクリレートにこのアクリレートを約5~10モル(モル)混合してラジカル

共重合を行うことにより硬質加硬が可能をアクリルゴムを与え、これの低重合物はアクリレート樹脂剤として使用し得る。また、 β -ビニロキシエチルメタクリレートも同じく重合性単量体であり、このメタクリレートをメタルメタクリレートと共重合させることにより、ポリメタルメタクリレートよりも機械的強度の大きいメタクリレート樹脂を与える。

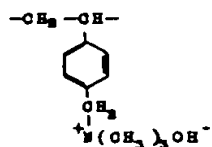
本発明は、このように有用な α -ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法に係るものであり、該製造方法はカルボン酸と α -ヘログノアルキルビニルエーテルとを強塩基性陰イオン交換樹脂の存在下約60~80℃の沸点を有するエーテル溶媒中で縮合させることからなる。

β -ビニロキシエチルアクリレートまたはメタクリレートの製造方法として、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩と α -ヘログノエチルビニルエーテルとを縮合させる方法が説明されており（特開昭45-6320号）、この方法もなかなか有効な方法ではあるが、アクリル酸ま

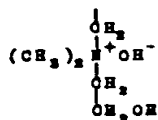
たはメタクリル酸をアルカリ金属塩の形で用いなければならぬこと、 α -ヘログノエチルビニルエーテルを溶媒兼用で用いるため大過剰に使用しなければならぬこと、従つてその回収を必要とすること、高価なトリエチルアルアンモニウムアイオダイドを触媒として用いなければならぬことなどの点に難点があつた。

本発明は、これらの難点を解決し、工業的に有利に α -ビニロキシアルキルカルボキシレートを製造する方法を提供するものである。本発明の方法では、反応の触媒として強塩基性陰イオン交換樹脂を用いることにより、 α -ヘログノアルキルビニルエーテルと反応する相手の原料として濃縮のカルボン酸を用いることができ、また用いられた触媒は反応混合物からの除去が容易であるばかりではなく、それを200回以上にもわたりくり返して使用することができる。

触媒として用いられる強塩基性陰イオン交換樹脂は、例えばイオン交換基として式



で示される単位を有するイオン交換樹脂であり、具体的にはアンバーライト IRA-400、ダイヤイオン SA-100、ダウエフタス 1-XBなどを例示される。他の強塩基性陰イオン交換樹脂としては、イオン交換基として式



で示される単位を有するアンバーライト IRA-410、ダイヤイオン SA-200、ダウエフタス 2-XBなどが用いられる。カルボン酸と α -ビニロキシアルキルカルボキシレートとは、一般に熱媒で反応するが、その際に使用される触媒の量は広範囲にわたつて変化させることができ、通常はカルボン酸に対し8~15%（重量）

の範囲内で用いられる。使用に關しては、イオン交換樹脂は、予め約8~15%の濃度の水酸化アルカリ、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液で処理される。このアルカリ水溶液濃度が約8%以下ではイオン交換樹脂が再生されず、一方約15%以上ではイオン交換樹脂の濃縮がもたらされる。

縮合反応は、約30~70℃、好ましくは約40℃付近で行われる。極端に高い反応温度は、生成物を分解するので好ましくない。このために、約60~80℃温度の沸点を有するエーテル類が反応の溶媒として用いられる。エーテルとしては、ジ-n-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテルなどの脂肪族単一エーテル類、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、メタルアリルエーテルなどの脂肪族不飽和エーテル類、ナトラヒドロフランなどの環式エーテル類などが用いられ、ジイソプロピルエーテルは最も好ましいものの一つである。これらのエーテル類は、単にそれらの沸

点との関係で用いられるのではなく、触媒として用いられるイオン交換樹脂の活性に影響を与えないために好んで用いられる。従つて、ジメチルホルムアミド、ジメチルホルム酸、ヘキサメチルホスホアミドなどの非プロトン性無活性溶媒や他の不活性有機溶媒は用いられない。

かかるエーテル類を反応の溶媒として用い、約3～6時間温度カルボン酸と α -ハロゲンアルキルビニルエーテルとを結合させると、殆んど副反応を伴わずに純度がすぐれた β -ビニロキシアルキルカルボキシレートが好収率で得られる。触媒のイオン交換樹脂は、水酸化アルカリ水溶液で処理することにより、くり返して使用することができ、200回くり返して使用してもなおその触媒活性を保持している。従つて、本発明の方法では、反応を連続的に操作することが可能である。

このように本発明の β -ビニロキシアルキルカルボキシレートの製造方法において、 α -ハロゲンアルキルビニルエーテルと融合する遊離のカルボン酸として、飽和または不飽和の一種または多

計算値：C 69.16%、H 7.04%

実測値：C 68.53%、H 7.29%

実施例 2

実施例 1 で使用されたイオン交換樹脂 14g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液で処理し、これを用いて実施例 1 と同様の反応を行なつた。以下同様の操作を多数回繰り返して行ない、次の平均収率で β -ビニロキシエチルアクリレート (VBA) を得た。

区分操作の回数	VBA の平均収率
2～30回	75～80%
30～50回	70～74%
50～80回	65～70%
80～150回	65～70%
150～200回	60～65%

実施例 3

アクリル酸の代りにメタクリル酸 17.6g を用いて、実施例 1 と同様に反応を行ない、沸点 73.5～75℃/15mmHg の重分の β -ビニロキシエチルメタクリレート 14.0g (収率 70%) を得た。

特開 昭48-34112 (3)

例の脂肪族または芳香族のカルボン酸を使用することができ、例えばプロピオン酸、酪酸、直草酸、カブロン酸、カプリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、ソルビン酸、コヘク酸、安息香酸、トルイル酸、フタル酸などが用いられ、これらのカルボン酸はそれぞれ対応する α -ビニロキシアルキルエステルを与える。

次に実施例について本発明を説明する。

実施例 1

アクリル酸 14.0g、2-クロルエチルビニルエーテル 20.0g、イソプロピルエーテル 60.0cc および予め 10% 水酸化ナトリウム水溶液 20.0cc で処理したアンバーライト IRA-400 14g をフラスコに仕込み、60℃ で 6 時間かき混ぜた。反応混合物とイオン交換樹脂とを分離した後、反応混合物を分留し、沸点 74～75℃/15mmHg の重分の β -ビニロキシエチルアクリレート 11.5g (収率 75%) を得た。

$C_{11}H_{20}O_3$ としての元素分析値：

○

実施例 4

イソプロピルエーテルの代りにジブチルエーテル 60.0cc を用いて、実施例 1 と同様に反応を行ない (ただし、6 時間かき混ぜた)、沸点 74～75℃/15mmHg の重分の β -ビニロキシエチルアクリレート 9.1g (収率 65%) を得た。

実施例 5

イソプロピルエーテルの代りにテトラヒドロフラン 60.0cc を用いて、実施例 1 と同様に反応を行ない、沸点 74～75℃/15mmHg の重分の β -ビニロキシエチルアクリレート 9.0g (収率 64%) を得た。

実施例 6

安息香酸 32.9g、2-クロルエチルビニルエーテル 28.7g、イソプロピルエーテル 60.0cc および予め 10% 水酸化ナトリウム水溶液 20.0cc で処理したアンバーライト IRA-400 30g をフラスコに仕込み、60℃ で 10 時間かき混ぜた。反応混合物とイオン交換樹脂とを分離した後、反応混合物を分留し、沸点 147～150℃

特開昭48-34112(4)

○ /18mmH₂Oの百分のβ-ビュロキシエナル安息香
酸197.4g(収率60%)を得た。

O₁₁H₁₂O₃としての元素分析値:

計算値: C 66.33%, H 5.98%

実測値: C 66.48%, H 6.06%

代理人

弁理士 吉田 俊 夫

○ 6 前記以外の発明者

居所 神奈川県横浜市港北区4丁目5 1号

氏名 西久保 忠 臣

居所 同所

氏名 西久保 忠 臣

1

○ 手 続 補 正 書 (自発)

昭和46年10月12日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1 事件の提示

昭和46年特許願第68516号

2 発明の名称

β-ビュロキシアルキルカルボキシレートの新造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (436) 日本オイルシール工業株式会社

4 代 理 人

住 所 東京都千代田区内神田3の17の8 小山ビル605号室

氏 名 (6600) 弁理士 吉 田 俊 夫

電話 (03) 256-9529番

5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

(1) 第3頁第18行および第7頁第9行の「融合」
を、それぞれ「重合」に訂正する。

(2) 第6頁第18行の「反応する」を、「反応さ
せる」に訂正する。

○ 同第11頁第1~2行の「安息香酸」の後に、
「エステル」を挿入する。

特許庁
10.10.12

住 所 変 更 届

昭和 47 年 / 12 月 25 日

特許庁長官 林 正 久 殿

1. 事件の表示

昭和 46 年 特許 願第 68516 号
昭和 年 出願公告第 号

2. 発明の名称

ω-β-ロキソアラキルホキシレート製造方法

3. 住所を変更した者

事件との関係 特許出願人

旧 住 所 東京都港区芝宮本町26番地の1

新 住 所 東京都港区芝大門1丁目12番15号
(郵便番号 105)

名 称 (438) 日本オイルシール工業株式会社

代表者 船 正 春

4. 変更の理由

住所表示変更

以 上